



正 C

後記号ナシ

昭和47年9月25日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称
シキライエンセイイ レソクセイワカ
新規耐炎性繊維の連続製造法
2. 発明者
ナミヤ ナリキ 小野 通風 他2名
名古屋市千種区希望ヶ丘1の13
3. 特許出願人
東京都中央区京橋2丁目8番地
(603) 三菱レイヨン株式会社
専務取締役 清水 善三郎
4. 代理人
東京都港区芝西久保明舟町15番地
泥ノ門電気ビル
(6653) 井堀士 田村 武 他1名
5. 送付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 公仕状 1通

47 095906

明 細 書

1. 発明の名称
新規耐炎性繊維の連続製造法
2. 特許請求の範囲
少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと反応せしめた後熱処理を行うに就しpHの酸性領域中で100°-250℃の温度条件範囲で連続操作下に処理して反応物のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と反応物を300℃以下の酸性性雰囲気中で連続操作下に脱酸熱処理する焼成工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維製品の連続製造方法。
3. 発明の詳細な説明
本発明はアクリル系繊維から耐炎性繊維を連続的に得る方法に関する。
アクリル系繊維から耐炎性繊維を得る方法としては、例えばT.O.E.B.J. 882(1960)、特公

(1)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 49-54631
④3公開日 昭49.(1974) 5. 28
②1特願昭 47-95906
②2出願日 昭47.(1972) 9. 25
審査請求 (全16頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7211 47

42 E0

昭39-14052、特公昭41-15254、特公昭47-10251等に記載されているようにホリアクリロニトリ、又はアクリロニトリル含有率の高い共重合体から得られた繊維、又は加熱により0.5%基間の縮化反応を促進させる効果として第三成分を加えた特殊な繊維を熱処理する方法が代表的に知られるが、その他として熱処理前に例えばリン酸アンモニウム、スルファミン酸、アンモニウム等の塩基薬品を付着処理して耐熱化促進を目的とした方法等がある。

しかしこれらの諸方法はいずれも工業的には不十分で実用性の低いものと認められる。

その主な理由として、特殊な共重合体の繊維を必要とすること、又薬品付着処理による耐熱化促進効果を目的としたものは工業的には品質面と生産性のバランスがくずれ品質的にすぐれたものを安定して安く大量に供給する領域に達してなかった。

一方、本発明者等はアクリル系繊維の耐熱化を図るために先にヒドロキシルアミンをアクリ

(2)

ル系繊維の耐炎化を図るために先にヒドロキシ
ルアミンをアクリル系繊維に化学的に反応せし
めて変性繊維を作つた後、これを熱処理するこ
とによりすぐれた耐炎性と機械的性能を有する
ことを見い出して発明し、特願第46—83511
として特許出願を完了している。

本発明者等は、特に薬品処理方式でしかも連
続して安定に実施しうる方法について調査検討
し、且つ本発明者等による前記発明を繊維変性
について前段における化学処理工程を一増簡潔
化して連続操作が容易に行なえる如く改良し、
次の熱処理工程の連続化に結びつける事につ
いて鋭意研究の結果本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨とするところは、少くと
も85重量%以上のアクリロニトリルからなる
繊維又は紡績製品をヒドロキシルアミンと反
応せしめた後、熱処理を行うに際し、pH の酸
性領域中で100—230℃の温度条件範囲で
連続操作下に処理して反応物のジメチルホルム
アミドに対する溶解度を50%以下に前工程と

(3)

く67—30になる様に調節しておくか又は酸
性雰囲気による様に蒸気又は乾熱処理を行えば
よいが予め酸性領域の水溶液に浸漬して行う方
法の方が反応時のpH は安定している。

又後者の熱媒体の選択の理由はアクリロニ
トリル系繊維とヒドロキシルアミンの反応効率が
上記酸性領域系の反応では一定量のヒドロキシ
ルアミンを使用した場合処理液比の低下と共に
その改質効率が上昇し、又更にはその際の熱媒
体として熱水溶液よりも、蒸気、乾熱処理の方
が反応の平衡に達する迄の時間がはるかに短縮
でき具体的に20分以下である。

従来、アクリル系繊維とヒドロキシルアミン
との反応はアクリロニトリルのニトリル基とヒ
ドロキシルアミンが反応し、アミドオキシム、
又はイミドオキシム化が起こるとされており、
これらの反応は主にアルカリ性側で行なわれて
いた。

本発明者等は本発明及び先に完成した特願第
46—83511に供し得る変性化繊維を簡単

(5)

反応物を500℃以下の酸化性雰囲気中で連続
操作下に焼成熱処理する焼成工程とからなる事
を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性紡績製
品の連続製造方法に関する。

本発明においてはアクリル系繊維を変性化す
る工程と変性された繊維を熱処理する工程とに
分けられるが前者の変性化工程の簡略化に特徴
がある。

即ち変性化工程に於けるアクリル系繊維とヒ
ドロキシルアミンとの反応を按ずるジメチル
ホルムアミド(D.M.F.) に対する溶解度が
50%以下好ましくは30%以下になる様に変
性化反応をpH の酸性領域で100—230℃
の温度を有する蒸気又は乾熱処理を行えば連続
的に且つ短時間の内に目的とする変性化繊維が
得られる。

この場合反応系を酸性領域に保つことと蒸気
又は乾熱処理することの二つが簡略化の主因子
であるが前者の目的のためには浸漬するヒドロ
キシルアミンの水溶液を予めpH 7以下好まし

(4)

に得る方法として前述の如く酸性領域で連続的
に処理することにより得られることを見い出し
たのであるがその理由としてアルカリ性で行う
とヒドロキシルアミンが遊離して次のような不
都合が発生したためであるものと考える。

- (1) 遊離のヒドロキシルアミンとアクリロニ
トリル系繊維の反応が非常に急激で且つ不均一
に反応する。(変性斑の発生)
- (2) 水溶液が不安定で温度の上昇と共に分解す
る。
- (3) 人体に有害で取り扱い難い。
- (4) アクリロニトリル系繊維との反応で副反応
が起こり(主に加水分解)、且つすぐれた耐炎
化効果と機械的性能が得られない。

然し前述した様に酸性領域ではこれらの点で
はるかにすぐれており、操作上連続化が容易で
ある。

本発明におけるpH 7以下のヒドロキシルア
ミン水溶液を得るには通常市販されているヒド
ロキシルアミン無機塩酸塩をそのまま用いるか、

(6)

又は、同上無機強酸塩の酸に対して等モル以下の弱塩基性塩を加えることによつて可能であり、この場合遊離される弱酸はヒドロキシルアミンの弱酸塩になつている。

通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩とは塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。

弱塩基性とはカチオン成分として①Na, K など周期律表第1族のアルカリ金属、②Ca, Mg, Zn, Ba など周期律表第2族の金属及び③アンモニウムであり、アニオン成分としては常温に於ける溶解度が1 mol/l以上の弱酸である。

従つて上記性能を満足する弱塩基性塩の工業的生産に決断に使用される代表例を示すと次の物が挙げられ一般に酸質能力を有する塩がよい。

第一リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリホリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ニトリルトリ酢酸ナトリウム、ホウ砂等である。

次に本発明に必要なジメチルホルムアミド溶

(7)

性を有する酸、例えば塩酸、酢酸等の酸からなるヒドロキシルアミン塩を用いる方が反応性が高い。

連続処理を目的とした本発明に於いて更に重要な点は熱媒体として飽和蒸気、過熱蒸気又は乾熱によつてヒドロキシルアミン変性化温度を100～250℃で実施することである。

一般に熱媒体の温度が高くなれば変性化は速に行なわれる傾向にあり、高温度その効果は有利となるが255℃以上の高温度になると、改質反応が局部的に起り且つ副反応を伴ない、又ヒドロキシルアミンの分解も生じて必要な改質が行なわれない、そして以後熱処理工程で得られる耐熱性繊維の品質は耐熱性はかりでなく強伸度などの物性面でも極めて劣るものしか得られない。

一方熱媒体の温度が95℃以下のようにあまり低温度になると、改質効率が非常に低下するので、反応に長時間を要し、本発明の目的とする連続処理法に対して極めて不利となる。

(9)

温度50℃以下の変性アクリル系繊維を連続的に付る具体的方法を説明する。

先述したpH 7以下のヒドロキシルアミンを含む溶液に浸漬し、例えばマンデルで乾り率40～100%に乾りステーミング又は乾熱処理するのであるが均一な改質効果を得るために均一に付着させ且つ付着の安定性を図る必要がある。そのためにこの処理液に安定でしかも反応に対して悪影響を与えない増粘剤を少量加えることが好ましく、その増粘剤としては例えばアルギン酸ソーダ、カルホキシルメチルセルロース等のアニオン系の制剤等が有効である。

又蒸気又は乾熱処理する前の予備乾燥は特に必要ないが乾燥処理又は過熱蒸気処理の場合は乾り率が20～50%前後になる程度に予備乾燥をした方が変性化反応が均一に且つ短時間に得られやすいが必ずしも本発明の工程として不可欠工程ではない。

ステーミング法の場合は処理液は低pHよりpH 4.5～6.5位が好適であり乾熱法の場合は昇華

(8)

従つて熱媒体としては飽和蒸気を用いる場合は100℃以上好しくは105～110℃；過熱蒸気の場合は100℃以上好しくは110～250℃、乾熱の場合は150℃以上好しくは150～250℃の範囲が好適であり、工程の組み方によつては熱媒体と組み合せて2回以上の処理を行つて変性化の時間短縮化を図ることが出来る。

又乾熱処理の場合はT₀E.H.T. 30 882-(1960)に記載されている様に熱処理熱媒としてヒドロキシルアミンを少量使つて熱処理する例があるが本発明の主旨と異なるのは云う迄もない。

第1図はヒドロキシルアミン変性塩に酢酸ソーダを加えpH 5.8の処理液を第1図の条件で処理した場合の反応時間と改質度(ジメチルホルムアミド溶解度)関係曲線であるがジメチルホルムアミド溶解度50%以下にするには5分、同じく50%以下にするには10分前後の反応時間で充分であることを示している。第1図は乾燥に溶解度(%)と時間(分)を示した

(10)

ものである。

第 1 表

	ヒドロキシルアミン付着量*	温度
スチーミング法	10多 0Wf	120℃
乾燥法	18多 "	180℃

*ヒドロキシルアミン硫酸塩換算値を示す。

本発明で規定するアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度測定は試料約1gを秤計しこれをW₁とし100mlのジメチルホルムアミドに90℃で20分間浸漬しガラスフィルターで filtrate して水洗、乾燥体残量を秤計してこれをW₂とした場合に次の式で求められるものである。

$$\text{溶解度(多)} = W_1 - W_2 / W_1 \times 100$$

本発明は連続的に耐炭化する熱処理工程の前に前述のような酸性アクリル系繊維を得るのであつてこの2つの工程は互いに有機的に連続

(11)

な例では第2図の如くジメチルホルムアミド溶解度が低くなる短時間で可能となり実際に生産する場合はジメチルホルムアミド溶解度50多以下が必要であることを示している。

第2図は乾燥に時間(分)、乾燥に溶解度(多)を示している。

耐炭性に対する熱処理温度と処理時間の関係は温度が高いと短時間で可能となる。即ち逆比例関係にあることは従来から知られているところであるが、この点は本発明の場合も全く同じであり、従つて熱処理条件は耐炭性の面だけでなく機械的性能などとの品質上のバランスを総合的に考慮して決定する。

一般には炭化在雰囲気中で300℃以下とえば空気中の場合は260～300℃で約60分以下では可能である。

本発明における耐炭性の判定法は自治省(消防庁)の法製製炭法「45度マイクロバーナ法」の準拠し、その時の耐炭性を下記の如く4段階にランク付けしたもので耐炭性A、Bはす

(13)

特開 昭49- 54631(4)

化されている。例えば改質工程後の水洗及び予備乾燥工程を必要により導入し改質工程と熱処理工程の連続性を調整することが可能である。

次に本発明の耐炭化熱処理工程について説明する。

本発明の熱処理条件は300℃以下の空気中で一定の張力をかけながら前述の如く改質された炭化アクリル系繊維を連続的に移動させながら処理するものである。

熱処理条件を支配するものは繊維についてはヒドロキシルアミンによる改質度、即ち、ジメチルホルムアミド溶解度と繊維単繊維の断面であり、これによつて処理温度と時間が決定されるが同時に機械的性能に対して重要な点は熱処理工程中の繊維に与える張力や収束度の影響が大きい。

改質する耐炭性B以上を得るために一定処理温度280℃に於けるヒドロキシルアミン改質(ジメチルホルムアミド溶解度)と処理時間の関係を単繊維断面1.5デニールのトウを使用し

(12)

くれた耐炭性を示している。

耐炭性-A・・・炭、煙全くなし(耐炭性優秀)

B・・・炭は全くなし、若干煙が出る(耐炭性良好)

C・・・最初だけ炭がわずかにあるが、すぐ消炭する(耐炭性やや不良)

D・・・炭、煙共に認められる(耐炭性不良)

耐炭性に対して重要な因子は炭アクリル系単繊維の断面であり一定の処理温度では断面が大きい種処理時間は長くなる。

次に機械的性能面に特に大きな影響を与える熱処理工程中の張力はフィラメントヤーン、トウなどは一軸方向だけでなくが縦物、編成物など布帛の場合は、巾方向の張力規制も必要であり、原長保持ないしは5多以下の伸長させるに要する張力を必要とする。熱処理時の繊維の収束度はあまり強固に高いと熱の伝わり方及び織

(14)

維自身の発熱発散が不均一になり品質の安定化に悪影響を与えるので $0.45g/m^2$ 以下が好ましい。

次に本発明で重要な点は耐熱化熱処理工程へ送る速度は収束工程中の速度と同じにする必要があるが少なくとも収束工程中の速度より遅くしなければならぬ。

このようにしてヒドロキシルアミン処理を本発明の方法に従ってつくられた耐熱性繊維の品質をトウの例で述へると強度 $1.0 \sim 1.5g/d$ 伸度 $6 \sim 15\%$ 、乾縮率 $0.2 \sim 0.5g/d$ を有する衣料用繊維としての性能をもちこれは紡績以後の製品加工に何ら支障を与えず又得られた二次製品の機械的性能面は実用上懸念すべき点は全くない。

本発明は通常のアクリル繊維から耐熱性繊維を連続的に得ることを目的としているため当然のこと乍ら繊維の形態はフィラメント、トウ紡糸系の他に膜物、不織布でも長尺品であれば可能である。そして膜物の場合は熱処理

(15)

較 り 事

60多

スチーミング条件

120℃×15分(過熱蒸気使用)

洗淨浴条件 非イオン活性剤10/ℓ
温度 90℃

上記条件で改質された耐熱性アクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度を本文に述べた方法により別途測定したところA条件は18多でありB条件は13多であつた。

改質前の繊維は100多溶解した。

次に入口の温度が150℃、中央部分が280℃、出口が200℃にコントロールされた熱処理室中を60分間 $0.1g/d$ の張力をかけながら、連続的に処理した。

得られた繊維の性能は第2表に示す如くヒドロキシルアミン処理したものは未処理品に比べて耐熱性及び機械的性能がいずれもすぐれている。

又ヒドロキシルアミン処理後のpHが異なるA、

(17)

直に巾方向の張力制御装置と共に必要であるけれども得られた耐熱性製品は極めてすぐれた品台など特性をもつたものが得られる。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例 1.

アクリロニトリルを93重量多、酢酸ビニル7重量多含む三友レイヨン社製のフクリル系繊維「ホンネル17」(超微細線)ブライト、1.5デニール、48万トータルタニールのトウを下記の処理液にてハツタイングし常圧で蒸気タービン中を通過させながら連続的にヒドロキシルアミン処理及び乾燥処理を行い、引抜き耐熱化熱処理工程に移した。

処理液成分	A液	B液
ヒドロキシルアミン、酢酸	150g/ℓ	150g/ℓ
酢酸ナトリウム水溶液	#	300 #
増粘剤(カルボキシメチルセルロース)	5g/ℓ	5 #
pH	5.4	8.1
温度	20℃	20℃

(16)

B条件を比較すると数性値であるA条件がアルカリ性側のB条件より耐熱性はかりでなく機械的性能もはるかにすぐれたものが得られた。

第 一 表

試 料	耐熱性	強度(%)	伸度(g/d)	伸度(%)	縮率(g/d)
ヒドロキシルアミン処理品	A	1.71	1.1	10	0.25
# B処理品	B-O	1.75	0.7	4	0.10
# 未処理品	D	1.80	0.2	1	0

実施例 2.

アクリロニトリル97重量多、アクリル酸メチル5重量多からなる120d/60fのアクリル系フィラメントを下記処理液に浸漬し、同処理液を繊維に対して50多付着させた後105℃の飽和蒸気で15分処理した。

そして引抜き実施例-1と同じ方式で耐熱化熱処理を行つた。

(18)

処理条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	200g/l
第二リン酸アンモニウム	150 "
pH	6.2
温度	30℃

上記条件で処理された炭性アクリルフィラメントのジメチルホルムアミド溶解度は20多であり、処理前の同酸塩のジメチルホルムアミド溶解度は100多であった。

耐炭化熱処理後の試験性能は、表に示す如くヒドロキシルアミン処理品は耐炭性及び機械的性能のすぐれたフィラメントであるのに対し、未処理同フィラメントを同一条件で熱処理したものは耐炭性ばかりでなく機械的性能も劣るのである。

第 3 表

サ ン プ ル	耐炭性	強度(d)	伸 度 (g/d)	伸 度 (%)	引張強度 (g/d)
ヒドロキシルアミン処理品	A	2.2	1.1	7	0.2
未処理品	D	2.4	0.2	0.5	劣

(19)

中央加温部	290℃
出口部	250℃
オーバーフィード率	10%
処理時間	40分

熱処理後の得られた性能は第4表に示す如くヒドロキシルアミン塩酸塩を付着してないものは耐炭性及び機械的性能が極めて劣っているのに対し、同炭素処理品のそれは実用性の高い耐炭性炭物が得られた。

尚、乾熱処理機に入った炭物を30分後に出したものはヒドロキシルアミン塩酸塩付着品は完全に乾燥し黄白色を呈しており、そのジメチルホルムアミド溶解度は48多であった。一方同炭素を付着してないものは同様に着色していたがそのDMF溶解度は100多であった。

第 4 表

サンプル	耐炭性	引張強度 (g/d)		伸度 (%)	
		経	緯	経	緯
ヒドロキシルアミン塩酸塩処理	B	7.5	7.4	11.0	9.5
同上未処理品	C-D	1.5	1.6	1.0	1.1

(2)

実施例 3

アクリロニトリル100多のアクリル酸塩2dを用いて48番メートル番手単糸の紡績糸を紡出し巾90mmの繊維物をつくつた。

この繊維物を下記処理液に浸漬し、絞液後赤外線ヒーター部をノンタッチで通過させて予備乾燥後テンター式熱処理機を用いて連続的な乾熱処理によるヒドロキシルアミンとの反応及び耐炭化熱処理を実施した。

処理条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	100g/l
浸透剤 (スチオン活性剤)	2g/l
pH	3.6
温度	20℃ (室温)

絞り率

60%

予備乾燥後の含水率

20%

乾熱処理条件

人口炉温度 200℃

(20)

実施例 4

アクリロニトリルを85重量部、アクリル酸メチルを15重量部含む1.5dのアクリル系繊維からなる40番メートル番手単糸を用いて巾90mmで両面起絨の織造した上記織地のAは下記処理液に浸漬し絞液後スチーミング処理、水洗、耐炭化熱処理を連続的に行ない他方の織地Bについては直接耐炭化熱処理を同様に実施した。

処理条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	150g/l
トリポリリン酸ナトリウム	150 "
増粘剤 (アルギン酸ソーダ)	5 "
pH	5.8 "
温度	20℃

絞り率 60%

スチーミング条件 100℃×20分

洗滌条件 (非イオン活性剤 1g/l 70℃)

実施例-3と同じ熱処理装置を用いてオーバーフィード率15%処理時間を20分に値は実施

(2)

例3の条件で熱処理したところ第5表に示す如くA処理品は耐炎及び機械的性能のすぐれたものであるのに対してB処理品は耐炎性並びに機械的性能の共に劣るものしか得られなかつた。

尚熱処理前の各編地のレム溶解度測定結果は第5表の通りである。

第5表

編地	ジメチルホルムアミド溶解度(%)	耐炎性	引張強度(%)		伸度(%)	
			経	緯	経	緯
A	32	A-B	4.0	2.5	5.5	6.3
B	100	D	0.5	0.2	1	5

実施例5

実施例1と同様の組成からなるアクリル系繊維で通常の不織布工程を経て得た50g/m²の不織布を作成した。

この不織布に用いられた原料繊維は以下に示す原料AとBとを60%と40%混紡したものである。

(23)

間断する様に連続処理したところ耐炎性Aで風合の良好な実用性の高い不織布が得られた。

比較として炭素化しなかつた不織布を炭化した物は耐炎性はDであり製品性能は極めて粗悪で且つものもろいものであり実用性を全くなかつた。

	耐炎性	引張強度(%)	伸度(%)
本実施例不織布	A	8.5	8.0
比較例不織布	D	1.70	1.65

4. 図面の簡単な説明

第1図はアクリル系繊維をヒドロキシルアミン処理に於ける改質結果(ジメチルホルムアミド溶解度)を示した曲線であり、第2図はヒドロキシルアミン処理したA系繊維を耐炭化熱処理時に於ける処理時間と改質度(ジメチルホルムアミド溶解度)と関係を示す曲線である。

特許出願人 三愛レイヨン株式会社

代理人弁護士 田村 武敏

“ “ 本村 芳男

(25)

第6表

	原料A	原料B
単繊維テニール	1.2	1.2
向上カット量	7.6%	7.6%
スチーム収縮率	0%	2.5%

この不織布を100℃の蒸気でスチーム収縮させた後下記の様に連続的にバツディング処理し140℃の蒸気、過熱蒸気中に10分間希薄させ水洗、ソーピング処理を行った。

バツピング液

ヒドロキシルアミン硫酸塩	120g/l
トリポリリン酸ソーダ	100 "
アルギン酸ソーダ	5 "

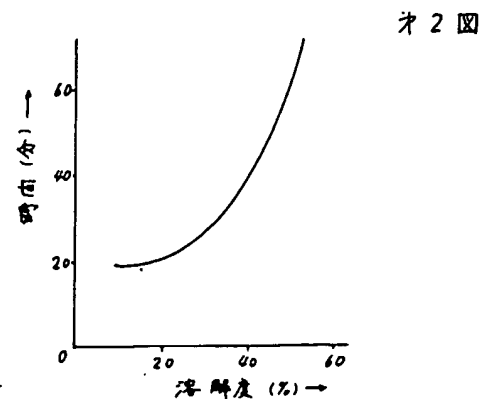
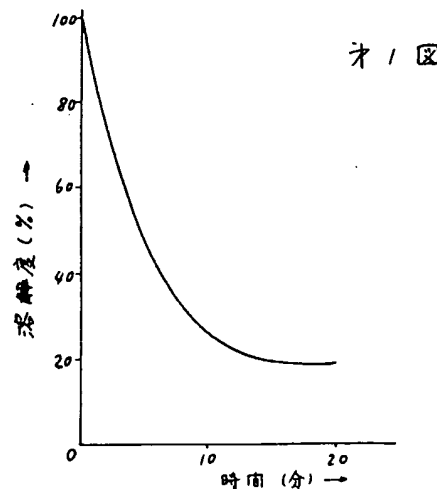
pH	5.6
加圧	常圧

乾り率 65%

処理条件 非イオン活性剤1g/l
70℃

上記のヒドロキシルアミンで炭素化された不織布をデンプン系の熱処理機で200℃で50分

(24)



6 前記以外の発明者、及び代理人

- (1) 発明者
ナゴヤ ユニ マホカコウ
名古屋市中区又町2の1
ナゴヤ ユニ マホカコウ
名古屋市中区大幸町600
赤坂 昌記

(2) 代理人

東京都港区芝西久保明付町15番地
虎ノ門電気ビル
(7184) 井理士 本村 芳男

手 続 随 止

昭和48年 9 月 11 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第5906号

2. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

東京都中央区京橋2丁目8番地

(505) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎

4. 代理人

東京都港区芝西久保明付町15番地

虎ノ門電気ビル

(6553) 井理士 田村 武敏

他1名

5. 補正師會の日付 自給補正

(1)



6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

別紙全文訂正明細書添付の上補正致します。

訂 正 答 許 願

昭和47年9月25日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 発明者

名古屋市中区希道ヶ丘1の13

小野 道風 他2名

3. 特許出願人

東京都中央区京橋2丁目8番地

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎

4. 代理人

東京都港区芝西久保明付町15番地

虎ノ門電気ビル

(6653) 井理士 田村 武敏 他1名

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|----|
| (1) 明 細 書 | 1通 |
| (2) 函 面 | 1通 |
| (3) 訂 正 本 | 1通 |
| (4) 委 任 状 | 1通 |

6. 明細書以外の説明、及び特許人

明 細 書

(1) 発 明 者
 ナゴヤ エン マチヤウ
 名古屋市西区大塚町2-1
 ナゴヤ エン マチヤウ
 名古屋市東区大塚町600
 赤 坂 富 紀

(2) 代 理 人
 東京御徳川元西人海明町15番地
 先ノ門電気ビル
 (7184) 弁護士 木 村 芳 男

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと酸性状態で、しかも100°~250℃の蒸熱又は乾熱雰囲気中で連続操作下に反応させてアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と該前工程で反応されたアクリル系繊維をさらに300℃以下の酸化雰囲気中で連続操作下に焼成する工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリル系繊維から耐炎性繊維又は該繊維製品を連続的に得る方法に関する。

アクリル系繊維から耐炎性繊維を得る方法としては、例えばT.X.R.J. 3,0882(1960)、特公

(1)

昭39-14032、特公昭41-15254、特公昭47-10251等に記載されているようにポリアクリロニトリルやアクリロニトリル含有率の高い共重合体から得られた繊維、又は加熱によりニトリル基間の環化反応を促進させる効果を有する第三成分を加えた重合体からの繊維を熱処理する方法が代表的に知られているが、その他として熱処理前に例えばリン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム等の薬品を繊維に付着させて耐炎性を促進させようとする方法がある。

しかしこれらの方法はいずれも工業的には不十分で実用性の低いものと認められる。

その主な理由は、特殊な共重合体からの繊維を必要とし、又薬品を付着させる場合には工業的には品質面の生産性のバランスがくずれ、品質的にすぐれたものを安定して安く大量に供給することができないことである。

本発明者等は先にヒドロキシルアミンをアクリル系繊維に化学的に反応せしめて炭性繊維を

(2)

作つた後、これを焼成処理することによりすぐれた耐炎性と機械的性能を有する繊維が得られることを見出し、特開昭46-85511として出願している。

本発明者等はヒドロキシルアミンで繊維を処理する上記方法についてさらに検討を続けた結果、ヒドロキシルアミンによる繊維炭性工程を一層簡便にして連続操作が容易に行なえる如く改良し、これを次の焼成工程と連続化させる事に成功した。

即ち、本発明は、少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミン酸性状態で、しかも100℃~250℃の蒸熱又は乾熱雰囲気中で連続操作下に反応させてアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と該前工程で反応されたアクリル系繊維をさらに300℃以下の酸化雰囲気中で連続操作下に焼成する工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製

(5)

造方法に測する。

本発明はアクリル系繊維を変性する前工程と変性された繊維を脱成処理する工程とに分けられるが前者の変性工程の簡略化に特徴がある。

即ちアクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応を促進するジメチルホルムアミド(D.M.F.)に対する溶解度が50%以下好ましくは50%以下になる様に、酸性状態で、しかも100°~250℃の加熱又は乾熱雰囲気で行えば連続的に且つ短時間の内に目的とする変性化繊維が得られる。

この場合反応率を酸性領域に保つことと加熱又は乾熱処理することの二つが簡略化の主要因子である。前者の目的のためにはアクリル系繊維を浸漬するヒドロキシルアミンの水溶液を予めpH 7以下好ましくは4.7~3.0になる様に調節しておいても良いし、又100°~250℃に加熱した際に酸性状態になるような水溶液を用いても良いが、予め酸性領域の水溶液に浸漬する方が反応時のpHが安定している。

(4)

(1) 遊離のヒドロキシルアミンとアクリロニトリル系繊維は非常に急激に且つ不均一に反応するため変性斑が発生する。

(2) ヒドロキシルアミン水溶液が不安定で温度の上昇と共に分解が激しくなる。

(3) 人体に有害で取り扱い難い。

(4) アクリロニトリル系繊維との反応で副反応(主に加水分解)が起り、又すぐれた耐炭化性と機械的性能を有する繊維が得られない。等の不都合が発生するが、前述した様に酸性領域で反応させた場合にはこれらの欠点が解消され、操作の連続化も容易になるためと思われる。

本発明におけるpH 7以下のヒドロキシルアミン水溶液を得るには通常市販されているヒドロキシルアミン無機強酸塩をそのまま用いても良いし、又、該無機強酸塩の酸に対して等モル以下の弱塩基性塩を加えて調整しても良く、この場合遊離される弱酸はヒドロキシルアミンの弱塩塩になつている。

(6)

又後者の熱媒体の選択の点から、アクリロニトリル系繊維と一定量のヒドロキシルアミンを酸性領域で反応させる場合には処理浴比の低下と共に反応効率が上昇し、加熱媒体としては熱水溶液よりも、加熱、乾熱の方が反応の平衡に達する迄の時間が短縮できる(具体的には1分以下になる)からである。

従来、アクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応はアクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応し、アミドオキシム、又はイミドオキシム化が起こるとされており、これらの反応は主にアルカリ性側で行なわれていた。

本発明者等は変性化合物を簡単に得る方法として前述の如くアクリル系繊維をヒドロキシルアミンと酸性領域で連続的に反応させることを見出したのであるが、その理由は次のように考えられる。即ちアルカリ性の領域で上記反応を行なうとヒドロキシルアミンが遊離して次のような不都合、つまり

(5)

通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩としては塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。

弱塩基性塩はカチオン成分が①Na、Kなど周期律表第1族のアルカリ金属、②Ca、Mg、Zn、Baなど周期律表第2族の金属又は③アンモニウムであり、アニオン成分が常価に於ける溶解度が0.1mol/L以上の弱酸の塩である。

これらの弱塩基性塩の代表例としては、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリホリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ニトリルトリ酢酸ナトリウム、ホウ砂等があり、これらの中でも緩衝能力を有するものが好ましい。

次にジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下の変性アクリル系繊維を連続的に得る方法をさらに具体的に説明する。

前述したpH 7以下のヒドロキシルアミンを含む溶液中アクリル系繊維を浸漬し、例えばマシナリで絞り率40~100%に絞り、加熱(

(7)

ステーミング)又は乾燥処理するのであるか、均一な改質効果を得るためにはヒドロキシルアミンを酸媒に均一に付着させ且つ付着の安定性を図る必要がある。そのためにはこの処理液に安定でしかも反応に対して悪影響を与えない増粘剤を少量加えることが好ましく、増粘剤としては例えばアルギン酸ソーダ、カルボキシルメチルセルロース等のアニオン系の副剤が有効である。

蒸熱又は乾燥処理する前の予備乾燥は不可欠の上程ではないが乾燥加熱空気又は過熱蒸気中で処理して水分含有率が20~30重量%になる程度に予備乾燥をした方が変性化反応が均一に且つ短時間で得られやすい。

蒸熱処理をする場合に用いるヒドロキシルアミン処理液のpHは4.5~6.5位が好適であり、乾燥処理の場合には昇華性を有する故、例えば塩酸、硝酸等ヒドロキシルアミン塩を用いる方が反応性が高い。

連続処理を目的とした本発明において更に重

(8)

しくは150~250℃の範囲が好適であり、工程の組み方によつては異なつた熱媒体を組み合せ2回以上の熱処理を行つて変性時間の短縮を図ることが出来る。

なお、乾燥処理の場合Tex.R.J. 5D 882(1960)に記載されている熱処理触媒としてヒドロキシルアミンを少量使用例があるが本発明の主旨と異なるのは云うまでもない。

第1図はヒドロキシルアミン酸媒塩に酢酸ソーダを加えたpH 5.0の処理液を第1表の条件で処理した物と反応時間と変性されたアクリル系樹脂のジメチルホルムアミド溶解度との関係を示すものであり、ジメチルホルムアミド溶解度を50%以下にするには5分、同じく30%以下にするには10分前後の反応時間で充分であることを示している。

(10)

要な点は熱媒体として蒸熱(飽和蒸気、過熱蒸気)又は乾燥(乾燥加熱空気)によつてヒドロキシルアミンによるアクリル系樹脂の変性効果を100~250℃で実施することである。

一般に熱媒体の温度が高くなれば変性は速に行なわれる傾向にあるが、250℃以上の高温になると、改質反応(変性)が局部的に起り且つ副反応を伴ない、又ヒドロキシルアミンの分解も生じるので変性が不充分になる。その上、以後の脱色工程で得られる耐炎性樹脂は耐炎性ばかりでなく強度などの特性面でも極めて劣る。

一方熱媒体の温度が95℃以下のようにあまり低温になると、変性効率が非常に低下するので、反応に長時間を要し、本発明の目的とする連続処理法に対して極めて不利となる。

従つて熱媒体としては飽和蒸気を用いる場合は100℃以上好しくは105~110℃、過熱蒸気の場合は100℃以上好しくは110~250℃、乾燥加熱空気の場合は150℃以上好

(9)

第 1 表

	ヒドロキシルアミン付着量 *	温 度
蒸 熱 法	10% 0.5f	120℃
乾 熱 法	10% f	180℃

*ヒドロキシルアミン酸媒塩換算値を示す。

本発明で規定するアクリル系樹脂のジメチルホルムアミドに対する溶解度は試料約1gを精秤してこれをW₁とし、100ccのジメチルホルムアミドに90℃で20分間浸漬し、ガラスフィルターで濾別して水洗、乾燥後、残査を精秤してこれをW₂とした場合に次式で求められるものである。

$$\text{溶解度 (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

本発明においてはアクリル系樹脂を連続的に変性化する工程、つまり脱色工程の直前直アクリル系樹脂を変性し、変性と脱色は2工程

(11)

は互いに有機的に連続化されている。例えは染色と焼成工程の間に水洗及び予備乾燥の工程を導入することによつて両工程の速度型を調整することが可能である。

次に焼成工程について説明する。

本発明の焼成は300℃以下の空気中で一定の張力をかけながら前述の如く処理されたアクリル系繊維を連続的に移動させながら処理するものである。

焼成条件を支配するものとして例えはヒドロキシルアミンによる酸性度、即ち炭化アクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度や機械強度の低下があり、それによつて焼成温度と時間が決定されるが焼成温度と与える張力や繊維の収束度（トウの撚度）も与えられる耐炎性繊維の機械的性能に影響を及ぼすので重要である。

第2図は繊維断面1.5デニールのトウを用い、後述する耐炎性以上の繊維を得るために280℃で焼成した場合の焼成時間と張力A

(12)

耐炎性 A・・・炭、ほとんどなし（耐炎性あり）

＃・・・炭は全くなし、若干炭が出る（耐炎性良好）

＊・・・炭初生、炭がわずかにある、すぐ消火する（耐炎性やや不良）

＊・・・炭、炭が必認められる（耐炎性不良）

耐炎性に対して重要な因子は原料アクリル系繊維の機械的強度であり、一定の焼成温度では炭化が大きい程焼成時間は長くなる。

次に機械的性能に与える大きな影響を与える焼成工程中の張力について説明すると、フィラメントヤーン、トウなどは繊維の長さ方向だけに張力をかければ良いが、織物、編織物などの布帛の場合は、巾方向の張力規制も必要であるが、何れにしても強度保持ないしは5%以下伸長させるに要する張力をかけるのが好ましい。焼成時の繊維の収束度が極端に高いと織物の伝わり方

(14)

特開 昭49- 5463112

クリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度との関係を示すものであり、ジメチルホルムアミド溶解度が低くなる程焼成時間は短縮され、工業的に耐炎性繊維を生産する場合にジメチルホルムアミド溶解度50%以下が必要であることを示している。

一定の耐炎性を得るための焼成温度と時間の関係は炭化がどの程度時間短くなり、両者はどの程度の関係にあるか、焼成条件は耐炎性の面だけでなく機械的強度などとの品質のバランスを総合的に考慮して決定する必要がある。

一般には酸化性雰囲気中で300℃以下だとすれば空気中の場合で260～300℃で約60分以下では焼成可能である。

本発明における耐炎性の判定は「消防庁」の試験法「4.5度マイクロバーナー法」に準じ、その時の耐炎性を下記の如く4段階にランク付けしたものであり、耐炎性A、Bはすぐれた耐炎性を意味している。

(15)

及び繊維自身の発熱発散が不均一になり、品質の安定化に悪影響を与えるので0.45g/m²以下が好ましい。

次に本発明で重要な点は酸性アクリル系繊維を焼成工程へ送る速度を染色速度と同じかそれよりも遅くしなければならぬことである。

本発明の方法に従つてつくられた耐炎性繊維の品質をトウの例で述べると強度1.0～1.5g/d、伸度8～15%、乾結節強度0.2～0.5g/dで衣料用繊維としての性能をもち、紡績以後の製品化加工にも何ら支障を与えず、又得られた二次製品の機械的性能についても実用上懸念すべき点は全くない。

本発明は通常のアクリル繊維から耐炎性繊維を連続的に得ることを目的としているため、長尺品であれば、繊維の形態はフィラメント、トウ、紡績糸の他に織物、編物、不織布の何れでも良い。そして編織物の場合は焼成装置にさらに巾方向の張力規制装置が設けられている必要があるが、得られた耐炎性製品は極めてすぐれた

(15)

風台や物性をもっている。

以下本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1.

アクリロニトリルを95重量部、酢酸ビニルを7重量部含む三愛レイヨン社製のアクリル系繊維「ボンネル17」（登録商標）ブライト、1.5フィラメントデニール、4.6万トータルデニールのtowを下記の条件でバツディングし、絞液し、常圧J型スチーマー中を通過させて連続的にヒドロキシルアミンで変性処理し、洗滌した。

バツディング	A	B
ヒドロキシルアミン、酢酸塩	150g/g	150g/g
酢酸ナトリウム3水塩	#	300 #
増粘剤（アルギン酸ソーダ）	5g/g	5 #
pH	5.4	8.1
温度	20℃	20℃

絞 り 事

60%
スチーミング条件

120℃×15分（過熱蒸気使用）

(16)

B条件を比較すると酸性側であるA条件の方がアルカリ性側のB条件よりも耐炎性ばかりでなく機械的性能もはるかにすぐれていた。

第 2 表

試 料	耐炎性	強度(a)	強 度 (g/d)	伸度 (%)	結 節 強 度 (g/d)
ヒドロキシルアミンA条件処理	A	1.71	1.1	10	0.25
" B条件処理	B-O	1.75	0.7	4	0.10
" 未処理	D	1.80	0.2	1	0

実施例 2.

アクリロニトリル97重量部、アクリル酸メチル3重量部からなる120g/60ミのアクリル系フィラメントを下記の処置液に浸漬し、同処置液を繊維に対して50%付着させた後105℃の飽和蒸気で15分処理した。

そして引續き実施例1と同様にして機械を行った。

(18)

処置液条件

非イオン活性剤 1cc/g
温 度 90℃

上記条件で変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度は本文に述べた方法により別途測定したところA条件は18%でありB条件は13%であつた。

なお変性前の繊維は100%溶解した。

次に、変性された繊維を人口の湿度が150℃、中央部分が280℃、出口が200℃にコントロールされた焼成炉中を60分間0.1g/dの張力をかけながら通過させて連続的に焼成した。

得られた繊維の性能を第2表に示した。なお、第2表には変性処理をしていない繊維を本実施例と同じ条件で焼成して得られた繊維の性能も併せて示した。第2表より明らかなようにヒドロキシルアミン処理した場合に未処理の場合に比べて耐炎性及び機械的性能がいずれもすぐれていた。

又ヒドロキシルアミン処理後のpHが異なるA、

(17)

処置液条件

ヒドロキシルアミン酢酸塩 200g/g
第二リン酸アンモニウム 150 #
pH 6.2
温度 30℃

上記条件で変性されたアクリルフィラメントのジメチルホルムアミド溶解度は20%であり、変性前のジメチルホルムアミド溶解度は100%であつた。

焼成後の繊維性能は第3表に示した。なお第3表には変性処理をしていない繊維を本実施例と同じ条件で焼成して得られた繊維の性能も併せて示した。

第3表より明らかなように、ヒドロキシルアミン処理をした場合には耐炎性及び機械的性能がすぐれているのに対し未処理の場合には耐炎性ばかりでなく機械的性能も劣つていた。

(19)

第 3 表

サンプル	耐炎性	燃焼(d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	粘着強度 (g/d)
ヒドロキシルアミン処理	A	2.2	1.1	7	0.2
未処理	D	2.4	0.2	0.5	0.1

実施例 3

アクリロニトリル 100g からなる 2 デニールのアクリル繊維を用いて 48 番メートル番手の単糸を紡糸し、これより巾 90mm の平織物をつくつた。

この織物を下記の条件で処理液に浸漬し、乾燥し、紫外線ヒーター部をノンタッチで通過させて予備乾燥後、テンター式乾燥機を用いて空気中で連続的にヒドロキシルアミンによる炭化処理と焼成を実施した。

処理液条件

ヒドロキシルアミン濃度	100g/l
促進剤(カタオン活性剤)	2g/l
pH	3.6

(20)

染した後に乾燥処理機に供給した織物を 50 分間取出してみたところ、織物は完全に乾燥して炭黄色を呈しており、そのシメタルホルムアミド溶解度は 4.8 多であった。一方ヒドロキシルアミン浴で処理していないものは同様に着色していたが、そのシメタルホルムアミド溶解度は 1.0 多であった。

第 4 表

サンプル	耐炎性	強度 (g/d)		伸度 (%)	
		経	緯	経	緯
ヒドロキシルアミン処理	B	2.5	2.4	11.0	9.3
同上未処理	C-D	1.5	1.6	1.0	1.1

実施例 4

アクリロニトリルを 85 重量多、アクリル酸メチルを 15 重量多含む 1.5 デニールのアクリル系繊維からなる 40 番メートル番手単糸を用いて巾 90mm で両面組織の織物を編成した。こ

(22)

温度

20°C (常温)

乾り率

60%

予備乾燥後の含水率

20%

乾燥および焼成条件

入口部温度	200°C
中央部温度	290°C
出口部温度	250°C
オーバーフィード率	10%
処理時間	40分

得られた繊維の性能は第 4 表に示す通りである。

なお、第 4 表には炭化処理を行わない繊維を本実施例と同じ条件で連続的に乾燥処理と焼成を行つて得られた繊維の性能も併せて示した。第 4 表より明らかなように、ヒドロキシルアミン処理をしない場合には耐炎性及び機械的機能が極めて劣っているのに対し同処理した場合には実用性の高い耐炎性繊維が得られた。

なおヒドロキシルアミン浴で処理し、予備乾

(21)

の織物を下記の条件で処理液に浸漬し、乾燥後、スチーム処理、水洗、焼成を連続的に実施した。

なお、比較例として編地を直接焼成する他は本実施例と同様に操作した。

処理液条件

ヒドロキシルアミン濃度	150g/l
トリポリリン酸ナトリウム	150g/l
増粘剤(アルギン酸ソーダ)	5g/l
pH	5.8
温度	20°C

乾り率

スチーム条件 100°C x 20分

洗滌条件

非イオン活性剤	1cc/l
温度	70°C

焼成はオーバーフィード率を 15%、処理時間を 20 分にすると他は実施例と同条件を採用した。

得られた繊維の性能は第 5 表の通りである。

第 5 表より明らかなようにヒドロキシルアミン

(23)

処理した場合は耐炎性及び機械的性能が向上しているのに対し、未処理の場合は耐炎性及び機械的性能が共に劣っていた。

第 5 表

	処理前のジメチルホルムアミド溶解度 (g)	耐炎性	引張強度 (kg/cm ²)		伸張率 (%)	
			縦	横	縦	横
ヒドロキシルアミン処理	3.2	A~B	4.0	2.5	35	65
未処理	1.0	D	0.5	0.2	1	5

実施例 5

実施例 1 と同様の組成からなるアクリル系繊維から通常の不織布 1 枚を造り、厚さ 2.5 mm の不織布を作成した。

この不織布に用いられた繊維角は以下に示す繊維 A と B とをそれぞれ 60 重と 40 重混紡したものである。

(24)

次にヒドロキシルアミンで変性化された不織布をテンター式の熱処理機で 280℃ で 10 分間加熱する様に連続的に焼成したところ第 6 表に示すようなすぐれた耐炎性を有し、風台も良好な実用性の高い不織布が得られた。

なお、比較例として変性処理をしなかった実施例と同様に操作して得られた不織布は耐炎性が低く、風台は極めて粗悪であり、またもろいため実用性は全くなかった。

第 6 表

	耐炎性	剛 柔 度 (%)	
		縦	横
ヒドロキシルアミン 処理	A	85	88
未処理	D	170	145

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はヒドロキシルアミンによる変性処理の時間と変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度の関係を示すものであり、

(24)

第 2 表

	繊維 A	繊維 B
単位重量当りの	1.2	1.2
向上カット長	7.6 mm	7.6 mm
スチーム収縮率	0 重	25 重

この不織布を 100℃ の蒸気でスチーム収縮させた後下記の条件で連続的にパッディングし、乾燥し、140℃ の常圧、過熱蒸気中に 10 分間常圧させ、水洗、ソービング処理を行った。

パッディング

処理液条件

ヒドロキシルアミン濃度	120 g/l
トリポリリン酸ソーダ	100 g/l
アルギン酸ソーダ	5 g/l
pH	5.6
温度	常温

乾 り 率

65 重

洗練条件

非イオン活性剤 1 cc/l

温度 70℃

(25)

第 2 図は一定の耐炎性を有する繊維を得るためにヒドロキシルアミンで変性処理したアクリル系繊維を焼成する際のジメチルホルムアミド溶解度と焼成時間の関係を示すものである。

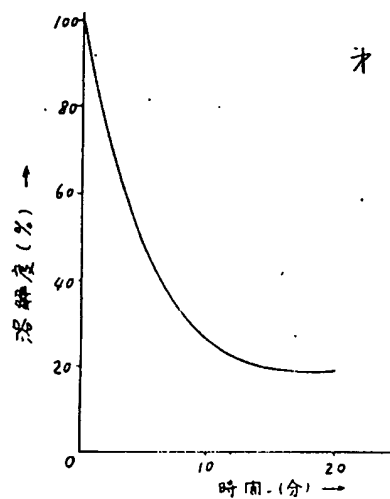
特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人弁護士 田 村 武 敏

不 村 勇 男

(27)

才 1 図



才 2 図

